



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **01 DEC. 2000**

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

**INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE**

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30
<http://www.inpi.fr>



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

REMISE DES PIÈCES DATE 26 AVRIL 2000 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0005306 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 26 AVR. 2000		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Gérard MOJAL THOMSON multimedia 46 Quai Alphonse Le Gallo 92648 BOULOGNE cedex	
Vos références pour ce dossier (facultatif) PF000032			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	Date
Demande de brevet initiale		N°	Date
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) CATHODE A OXYDES POUR TUBE A RAYONS CATHODIQUES			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date / / N° Pays ou organisation Date / / N° Pays ou organisation Date / / N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		THOMSON TUBES & DISPLAYS	
Prénoms			
Forme juridique		S.A.	
N° SIREN		7 . 1 . 2 . 0 . 0 . 9 . 9 . 9 . 2	
Code APE-NAF		
Adresse	Rue	46 Quai Alphonse Le Gallo	
	Code postal et ville	92100	BOULOGNE-BILLANCOURT
Pays		FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISSEUR DATE 26 AVRIL 2000 LIEU 75 INPI PARIS		Réservé à l'INPI	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		0005306	
V s références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		PF000032	
6 MANDATAIRE			
Nom		MOJAL	
Prénom		Gérard	
Cabinet ou Société		THOMSON multimedia	
N °de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		6079	
Adresse	Rue	46 Quai Alphonse Le Gallo	
	Code postal et ville	92648	BOULOGNE cedex
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>			
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>			
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
7 INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suites», indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Gérard MOJAL		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI M. ROCHET	

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 2. .

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		PF000032	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		000 5306	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
CATHODE A OXYDES POUR TUBE A RAYONS CATHODIQUES			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
THOMSON TUBES & DISPLAYS S.A. 46 Quai Alphonse Le Gallo 92100 BOULOGNE-BILLANCOURT			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		ROQUAIS	
Prénoms		Jean-Michel	
Adresse	Rue	46 Quai Alphonse Le Gallo	
	Code postal et ville	92100	BOULOGNE-BILLANCOURT
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		PORET	
Prénoms		Fabian	
Adresse	Rue	46 Quai Alphonse Le Gallo	
	Code postal et ville	92100	BOULOGNE-BILLANCOURT
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		LE DOZE	
Prénoms		Régine	
Adresse	Rue	46 Quai Alphonse Le Gallo	
	Code postal et ville	92100	BOULOGNE-BILLANCOURT
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (N m et qualité du signataire) Boulogne, le 25 avril 2000			
Gérard MOJAL			

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

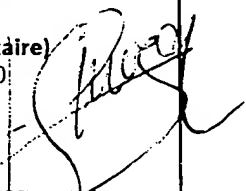
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2. / 2.

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		PF000032	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0005306	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
CATHODE A OXYDES POUR TUBE A RAYONS CATHODIQUES			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
THOMSON TUBES & DISPLAYS S.A. 46 Quai Alphonse Le Gallo 92100 BOULOGNE-BILLANCOURT			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		PAUL	
Prénoms		Marie	
Adresse	Rue	46 Quai Alphonse Le Gallo	
	Code postal et ville	92100	BOULOGNE-BILLANCOURT
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Boulogne, le 25 avril 2000			
Gérard MOJAL			

DOCUMENT COMPORTANT DES MODIFICATIONS

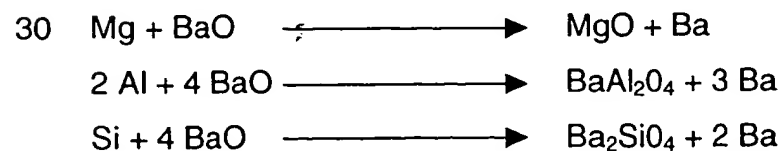
[illegible]

L'invention concerne les cathodes à oxydes utilisées comme sources d'électrons émis par effet thermoionique et plus particulièrement la composition du métal constituant la base de la cathode.

Une cathode à oxydes conventionnelle est constituée d'une
5 couche d'oxydes alcalino-terreux, telle qu'un mélange d'oxyde de baryum (BaO), d'oxyde de strontium (SrO) et de calcium (CaO) ou un mélange de BaO et SrO, déposée sur une base métallique réalisée dans un alliage de nickel et comprenant un ou plusieurs éléments réducteurs tels que du magnésium (Mg), de l'aluminium (Al), du silicium (Si), du chrome (Cr), du
10 zirconium (Zr) ou tout autre élément capable de réduire des oxydes. Le mélange d'oxydes alcalino-terreux peut être lui-même dopé avec d'autres oxydes comme par exemple Sc_2O_3 , Y_2O_3 .

Une cathode à oxydes conventionnelle est constituée d'un tube en alliage de Ni (en général Ni-Cr) sur lequel est soudé le chapeau réalisé dans
15 le métal de base constitué d'un nickel ou d'un alliage de nickel. Sur le nickel est déposée une couche faite d'un mélange de carbonates de Ba, Sr ou de Ba, Sr, Ca. Ces carbonates qui sont stables à l'air sont ensuite transformés en oxydes sous vide dans le tube cathodique. Portée à la température de travail de la cathode à environ 800°C , cette couche d'oxydes devient la
20 couche émissive d'électrons lorsqu'une partie de l'oxyde BaO est transformée en baryum métallique.

La formation de baryum métallique est entretenue par les mécanismes suivants : lors de son fonctionnement, la cathode est chauffée à une température de 800°C environ, ce qui provoque une diffusion des
25 éléments réducteurs vers l'interface entre le nickel et les oxydes alcalino-terreux. Ces éléments réducteurs, par exemple Mg, Al et Si réagissent constamment avec l'oxyde de baryum et le réduisent pour former du baryum métallique suivant les réactions :



Les éléments réducteurs qui sont ajoutés au nickel sont donc consommés par les réactions chimiques d'oxydo-réduction avec l'oxyde de baryum BaO. La durée de vie de la cathode est directement liée à la consommation de ces éléments si bien que, pour chacun des éléments réducteurs d'addition choisis, une teneur minimum est désirable pour garantir une durée de vie minimum. D'autre part, il est connu que certains des composés issus des réactions de réduction de Ba décrites précédemment tels que Ba_2SiO_4 ou BaAl_2O_4 sont très stables si bien qu'ils peuvent s'accumuler à l'interface [A. Eisenstein, H. John et al, J. Appl. Phys, T.24 n°5, p 631, 1953] entre le nickel et les oxydes alcalino-terreux. Ces composés du fait de leur résistivité élevée augmentent l'impédance de l'interface, ce qui limite la densité de courant de la cathode. De plus, ils dégradent la durée de vie de la cathode du fait qu'ils s'accumulent à l'interface de façon permanente au cours du fonctionnement de cette dernière. En s'accumulant, ils limitent la diffusion des éléments réducteurs et diminuent ainsi les réactions de ces derniers avec l'oxyde de baryum BaO, ce qui diminue la quantité du Ba métallique formé nécessaire à l'émission [E. S. Rittner, Philips Res. Rep., T.8, p184, 1953]. Un autre inconvénient majeur est qu'une trop forte accumulation de ces composés peut dégrader l'adhérence des oxydes alcalino-terreux sur le nickel.

L'objet de l'invention est d'éviter ces inconvénients en choisissant une composition du matériau constituant la base de la cathode, matériau constitué d'un alliage de nickel pour lequel, la teneur en éléments réducteurs doit être choisie dans un intervalle de concentration en poids déterminé suivant les éléments concernés. Chaque élément réducteur est ajouté au nickel dans une fourchette de concentration définie par une limite inférieure et une limite supérieure, laquelle fourchette garantit une bonne durée de vie, ainsi qu'une fiabilité et des performances d'émission optimales. Pour arriver à ce résultat l'alliage métallique selon l'invention, destiné à la fabrication de cathode pour tube à rayons cathodiques, comprend principalement du nickel ainsi que du magnésium (Mg) dont la concentration en poids C_{Mg} est

comprise entre 0,01% et 0,1% ; il comprend en outre avantageusement de l'aluminium dont la concentration en poids C_{Al} satisfait à la relation :

$$C_{Al} \leq 0,14 \cdot (0,1 - C_{Mg}).$$

L'invention et ses différents avantages seront mieux compris à l'aide de la description ci-après et des dessins parmi lesquels :

- la figure 1 illustre un canon à électrons pour tube à rayons cathodiques ;
- la figure 2 est une coupe longitudinale d'une cathode à oxydes selon l'invention.

Un tube à rayons cathodiques comprend au moins une source pour créer un faisceau d'électrons destiné à balayer l'écran du tube pour y exciter des matériaux luminescents destinés à créer une image visible.

Comme montré par la figure 1, le canon du tube 1 comprend donc au moins une cathode 2 et une succession d'électrodes (3, 4, 5, 6...) destinées à former le ou les faisceaux électroniques 7, 8, 9 et à le ou les focaliser sur l'écran dudit tube.

La cathode 2 a généralement la forme d'un tube creux sensiblement cylindrique 10, en nickel ou alliage de nickel, par exemple du nickel-chrome. Le tube 10 est fermé à l'une de ses extrémités par un chapeau 11 qui peut être soit une pièce métallique rapportée, soit être partie intégrante du tube obtenue par emboutissage. Le chapeau est constitué par un alliage de nickel et sert de support à la couche émissive 12 d'oxydes alcalino-terreux. Cette couche 12 chauffée à haute température par le filament 13 va être la source du faisceau électronique destiné à balayer la surface écran du tube.

Lors du chauffage du nickel des cathodes à oxydes conventionnelles, des composés peuvent se former non seulement suite à la réduction de l'oxyde de baryum BaO par des éléments réducteurs, mais aussi par réaction des éléments réducteurs directement avec l'oxygène résiduel présent dans le nickel ou avec l'oxygène présent dans les atmosphères auxquelles le nickel est soumis au cours des étapes d'élaboration des cathodes. Par exemple, l'élaboration de cathodes

comprend souvent une étape de recuit du métal de base sous hydrogène à une température voisine de 1000°C. Le taux de H₂O dans l'hydrogène est en général très bas de telle sorte que l'atmosphère est réductrice pour le nickel à la température du recuit. En revanche, le taux de H₂O, même s'il est

5 réducteur pour le nickel, peut être suffisant pour oxyder les éléments réducteurs présents dans le nickel tels que le magnésium Mg et l'aluminium Al. Il y a alors formation de magnésie (MgO) et d'alumine (Al₂O₃) en surface du nickel au cours du recuit. Des composés plus complexes issus de la réaction de deux éléments réducteurs avec l'oxygène ont aussi été observés,

10 par exemple MgAl₂O₄ ou BaAl₂O₄. La formation de ces composés a été étudiée ainsi que leur persistance pendant les étapes d'activation de la cathode dans le tube cathodique. Lors de cette étape d'activation, la cathode est chauffée dans le vide du tube cathodique (typiquement $P < 10^{-6}$ Torr) à une température maximale comprise entre 900°C et 1100°C. Cette opération

15 a pour but de transformer les carbonates en oxydes d'une part, et d'optimiser l'émission électronique de la cathode d'autre part. Pour des nickels de différentes compositions en Mg et Al, il se forme le composé MgAl₂O₄ lors de l'étape de recuit sous hydrogène à l'interface de la base métallique 11 et du revêtement d'oxydes émissifs. Ce composé est un composé stable et se

20 présente sous forme de petites cristallites recouvrant partiellement la surface du nickel et ayant tendance à s'accumuler au niveau de ladite interface pendant la vie de la cathode.

Ce type de composé stable étant délétère il faut limiter au maximum leur présence à l'interface afin de maintenir une bonne adhérence

25 de la couche d'oxydes sur la base métallique.

La quantité de cristallites a été évaluée par analyse d'image sur des images de surface de nickel prises au microscope électronique à balayage (M.E.B). Le pourcentage de surface couvert par les cristallites a pu être mesuré par analyse d'images car ces cristallites apparaissent blanches

30 sur un fond de nickel noir. Ce pourcentage a été mesuré après l'étape d'activation dans le tube cathodique, c'est à dire qu'il représente les

cristallites persistantes après l'activation et qui sont présentes au début de la vie de la cathode.

L'analyse statistique des mesures expérimentales du taux de couverture des cristallites présentes à la surface du métal de base à l'issue de l'activation effectuée sur plusieurs coulées de nickel a révélé qu'il était pertinent de relier le taux de couverture de cristallites stables à la concentration en magnésium et en aluminium du métal de base.

Des résultats de cette analyse a été déduit l'équation qui représente ce pourcentage de couverture de surface, donc le taux de cristallites de surface, en fonction de l'aluminium et du magnésium dans l'alliage constituant le métal de base :

$$C_s = [- 2 + (50 \times C_{Mg}) + (350 \times C_{Al})] \% \quad (1),$$

Où :

- C_s est le pourcentage de surface de nickel couvert par des cristallites ;

- C_{Mg} est la concentration de Mg dans le nickel exprimée en pourcentage en poids ;

- C_{Al} est la concentration de Al dans le nickel exprimée en pourcentage en poids en poids.

Il est d'usage de mettre une teneur minimum en magnésium dans le nickel car cet élément est très réducteur et diffuse très vite. En conséquence, le magnésium assure une activation de la cathode dans un temps court lors du procédé d'activation décrit plus haut et assure une bonne émission électronique lors des premières centaines d'heures de vie de la cathode. Puisque le magnésium a ce comportement favorable, il est préférable, pour limiter le taux de cristallites de $MgAl_2O_4$, d'optimiser la teneur en Al plutôt que de limiter la teneur en magnésium.

La teneur en magnésium peut être fixée avantageusement à une valeur comprise entre 0,01 % et 0,1 %. Sachant que, par expérience, le

- pourcentage de cristallites stables maximum considéré comme acceptable, c'est-à-dire fournissant une bonne adhérence de la couche d'oxydes sur le métal de base, est de 3%, la teneur maximale en Al dudit l'alliage de nickel selon l'invention se calcule à partir de la teneur en magnésium en utilisant
- 5 l'équation suivante déduite de (1) :

$$C_{Al} \leq 0,14 \cdot [0,1 - C_{Mg}] \quad (2)$$

Où :

- 10 - C_{Mg} est la concentration de Mg dans le nickel exprimée en pourcentage en poids ;
- C_{Al} est la concentration de Al dans le nickel exprimée en pourcentage en poids.
- 15 Le tableau suivant montre les variations de l'adhérence de la couche d'oxydes suivant les différentes teneurs en magnésium et en aluminium dans le métal de base. La vérification de l'inégalité (2) est donc bien le garant d'une bonne adhérence.

Mg (% poids)	Al (% poids)	0,14 [0,1 - C_{Mg}]	Cristallites Mesures (surface %)	Cristallites Calcul (surface %)	Adhérence couche d'oxydes / métal de base
0,0085	0,006	0,01281	0,05	0,525	Bonne
0,014	0,003	0,01204	0,025	-0,25	Bonne
0,02	0,006	0,0112	0,5	1,1	Bonne
0,025	0,003	0,0105	0,35	0,3	Bonne
0,028	0,006	0,01008	0,45	1,5	Bonne
0,03	0,013	0,0098	4,9	4,05	Défauts occasionnels
0,031	0,004	0,00966	1,3	0,95	Bonne
0,032	0,008	0,00952	3,2	2,4	Bonne
0,032	0,011	0,00952	5,5	3,45	Défauts occasionnels
0,04	0,02	0,0084	6	7	Défauts occasionnels
0,056	0,003	0,00616	1,4	1,85	Bonne

Tableau 1 : pourcentage de surface de nickel couvert par des cristallites pour différentes teneurs en magnésium et en aluminium dans le nickel (valeurs mesurées et valeurs calculées selon équation (1))

REVENDEICATIONS

1/ Alliage métallique pour la fabrication de cathodes pour tube à
5 rayons cathodiques comprenant principalement du nickel, caractérisé en ce
que ledit alliage comprend du magnésium (Mg) dont la concentration en
poids C_{Mg} est comprise entre 0,01% et 0,1%.

2/ Alliage métallique selon la revendication 1 caractérisé en ce
10 qu'il comprend en outre de l'aluminium dont la concentration en poids C_{Al}
satisfait à la relation :

$$C_{Al} \leq 0,14 \cdot (0,1 - C_{Mg})$$

3/ Alliage métallique selon la revendication 1 caractérisé en ce
15 qu'il comprend en outre de l'aluminium et qu'après activation de la cathode,
le pourcentage de la surface de l'alliage sous la couche émissive de la
cathode recouvert par des cristallites stables, comme par exemple $MgAl_2O_4$
ou $BaAl_2O_4$, est inférieur ou égal à 3%.

20 4/ Cathode comportant une base métallique selon l'une
quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que la partie
émissive est constituée d'une couche d'oxydes alcalino-terreux.

5/ Tube à rayons cathodiques comportant au moins une cathode
25 dont la base métallique est conforme à l'une quelconque des revendications
1 à 3.

REVENDICATIONS

1/ Alliage métallique pour la fabrication de cathodes pour tube à
5 rayons cathodiques comprenant principalement du nickel, caractérisé en ce
que ledit alliage comprend du magnésium (Mg) dont la concentration en
poids C_{Mg} est comprise entre 0,01% et 0,1%.

2/ Alliage métallique selon la revendication 1 caractérisé en ce
10 qu'il comprend en outre de l'aluminium dont la concentration en poids C_{Al}
satisfait à la relation :

$$C_{Al} \leq 0,14 \cdot (0,1 - C_{Mg})$$

3/ Alliage métallique selon la revendication 1 caractérisé en ce
15 qu'il comprend en outre de l'aluminium et qu'après activation de la cathode,
le pourcentage de la surface de l'alliage qui est disposé sous la couche
émissive de la cathode est recouvert par des cristallites stables, comme par
exemple $MgAl_2O_4$ ou $BaAl_2O_4$, dans une proportion inférieure ou égale à 3%.

20 4/ Cathode comportant un alliage métallique selon l'une
quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que la partie
émissive est constituée d'une couche d'oxydes alcalino-terreux.

5/ Tube à rayons cathodiques comprenant au moins une cathode
25 comportant un alliage métallique supportant la partie émissive conforme à
l'une quelconque des revendications 1 à 3.